



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 061 419 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.12.2000 Patentblatt 2000/51

(51) Int. Cl.⁷: G03G 9/09, C09D 11/00,
C09D 5/03, H01G 7/02,
G02B 5/20, G02B 5/22

(21) Anmeldenummer: 00112374.4

(22) Anmeldetag: 09.06.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.06.1999 DE 19927835

(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Macholdt, Hans-Tobias, Dr.
64297 Darmstadt-Eberstadt (DE)
- Baur, Rüdiger, Dr.
65817 Eppstein (DE)
- Michel, Eduard, Dr.
60529 Frankfurt (DE)
- Geisenberger, Josef, Dr.
65843 Sulzbach (DE)
- Menzel, Heidemarie
65812 Bad Soden (DE)
- Harz, Andreas
68753 Waghäusel (DE)

(54) **Verwendung von Cyanpigmenten in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulverlacken und Ink-Jet-Tinten**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer CuPc-Zusammensetzung, bestehend im wesentlichen aus CuPc, z. B. C.I. Pigment Blue 15:3, und einem Hydroxymethylphthalimido-CuPc, als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulvern und Pulverlacken, Elektretmaterialien, Ink-Jet-Tinten sowie in Farbfiltern, dadurch gekennzeichnet, daß die Phthalocyanine eine Teilchenform von einem mittleren Länge-zu-Breite-Verhältnis von größer als 2,5:1 haben.

EP 1 061 419 A1

Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz einer bestimmten Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulverlacken und Ink-Jet-Tinten.
- 5 [0002] Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dieses "latente Ladungsbild" wird durch Aufbringen eines elektrostatisch geladenen Toners entwickelt, der dann beispielsweise auf Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und beispielsweise mittels Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmitteleinwirkung fixiert wird. Typische Toner sind Ein- oder Zweikomponentenpulvertoner (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), darüber hinaus sind noch Spezialtoner, wie z.B. Magnet- oder
- 10 Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner und mikroverkapselte Toner z.B. auf Wachsbasis, im Einsatz.
- [0003] Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladung q/m (Ladung pro Masseeinheit). Neben Vorzeichen und Höhe der elektrostatischen Aufladung ist vor allem das schnelle Erreichen der gewünschten Ladungshöhe und die Konstanz dieser Ladung über einen längeren Aktivierzeitraum hinweg ein entscheidendes Qualitätskriterium. Darüber hinaus ist die Unempfindlichkeit des Toners gegen Klimaeinflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit, ein weiteres wichtiges Eignungskriterium.
- 15 [0004] Sowohl positiv als auch negativ aufladbare Toner finden Verwendung in Fotokopierern, Laserdruckern, LED-(Light emitting diods), LCS-(Liquid crystal shutter)-Druckern oder anderen digitalen Druckern auf elektrophotographischer Basis, in Abhängigkeit vom Verfahrens- und Gerätetyp.
- [0005] Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit entweder positiver oder negativer Aufladung zu erhalten, werden häufig Ladungssteuermittel zugesetzt. Als fargebende Komponente werden in Bunttonern typischerweise organische Farbpigmente eingesetzt. Farbpigmente haben gegenüber Farbstoffen wegen ihrer Unlöslichkeit im Anwendungsmedium erhebliche Vorteile, wie z.B. bessere Thermostabilität und Lichtechnik.
- 20 [0006] Aufbauend auf dem Prinzip der "subtraktiven Farbmischung" kann mit Hilfe der drei Primärfarben Gelb, Cyan und Magenta das gesamte für das menschliche Auge sichtbare Farbspektrum wiedergegeben werden. Nur wenn die jeweilige Primärfarbe den genau definierten farblichen Anforderungen genügt, ist eine exakte Farbwiedergabe möglich. Andernfalls können einige Farbtöne nicht wiedergegeben werden und der Farbkontrast ist nicht ausreichend.
- 25 [0007] Bei Vollfarbtonern müssen die drei Toner Gelb, Cyan und Magenta neben den genau definierten farblichen Anforderungen auch hinsichtlich ihrer triboelektrischen Eigenschaften exakt aufeinander abgestimmt sein, da sie nacheinander im gleichen Gerät übertragen werden.
- 30 [0008] 6- bzw. 7-Farbensysteme sind ebenfalls bekannt. Basisfarben sind Rot, Grün, Blau, Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz. Weiterhin können Vollfarbdrucke nach dem Pantone Hexachrome® System mit den Farben Cyan, Magenta, Yellow, Black, Orange und Grün erstellt werden.
- [0009] Von Farbmitteln ist bekannt, daß sie die triboelektrische Aufladung von Tonern nachhaltig beeinflussen können. Daher ist es normalerweise nicht möglich, die Farbmittel einer einmal erstellten Tonerbasisrezeptur einfach hinzuzufügen. Vielmehr kann es notwendig werden, für jedes Farbmittel eine eigene Rezeptur zu erstellen, für welche Art und Menge des benötigten Ladungssteuermittels speziell zugeschnitten werden. Dieses Vorgehen ist entsprechend aufwendig und kommt dann bei Farbtonern für Prozeßfarbe noch zusätzlich zu den bereits vorher beschriebenen Schwierigkeiten dazu.
- 35 [0010] Darüberhinaus ist für die Praxis wichtig, daß die Farbmittel eine hohe Thermostabilität und eine gute Dispergierbarkeit besitzen. Typische Einarbeitungstemperaturen für Farbmittel in die Tonerharze liegen bei Verwendung von Knetern oder Extrudern zwischen 100°C und 200°C. Dementsprechend ist eine Thermostabilität von 200°C, besser 250°C, von großem Vorteil. Wichtig ist auch, daß die Thermostabilität über einen längeren Zeitraum (ca. 30 Minuten) und in verschiedenen Bindermittelsystemen gewährleistet ist. Typische Tonerbindermittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination.
- 40 [0011] Grundsätzlich besteht Bedarf an Bunt-Pigmenten, die eine möglichst hohe Transparenz, gute Dispergierbarkeit und einen geringen elektrostatischen, wenn möglich neutralen triboelektrischen, Eigeneffekt besitzen. Unter einem neutralen triboelektrischen Eigeneffekt wird verstanden, daß das Pigment möglichst keine Auswirkung auf die elektrostatische Eigenaufladung des Harzes zeigt und einer definierten Ladungseinstellung, z.B. durch Ladungssteuermittel, leicht folgt.
- 45 [0012] Die Transparenz ist von großer Bedeutung, weil beim Vollfarbkopieren oder Drucken beispielsweise die Farben Gelb, Cyan und Magenta übereinander kopiert oder gedruckt werden, wobei die Reihenfolge der Farben vom Gerät abhängt. Ist nun eine oben liegende Farbe nicht transparent genug, so kann die darunter liegende nicht ausreichend durchscheinen und die Farbwiedergabe ist verzerrt. Beim Kopieren oder Drucken auf Overhead-Folien ist die Transparenz noch bedeutsamer, da hier mangelnde Transparenz auch nur einer Farbe die gesamte Bildprojektion grau erscheinen läßt.
- 50 [0013] Weiterhin kommt dem Farbton Cyan eine hohe Bedeutung zu, da er sowohl im Vierfarbdruck als auch im 6- oder 7-Farbdruck angewendet wird.

[0014] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Cyanpigment für den Einsatz in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulverlacken, Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern und Elektretfasern zur Verfügung zu stellen, das den vorstehenden Anforderungen genügt.

[0015] Die Aufgabe wurde überraschenderweise durch die Verwendung nachstehend definierter Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung gelöst.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung, bestehend im wesentlichen aus einer Verbindung der Formel (I)

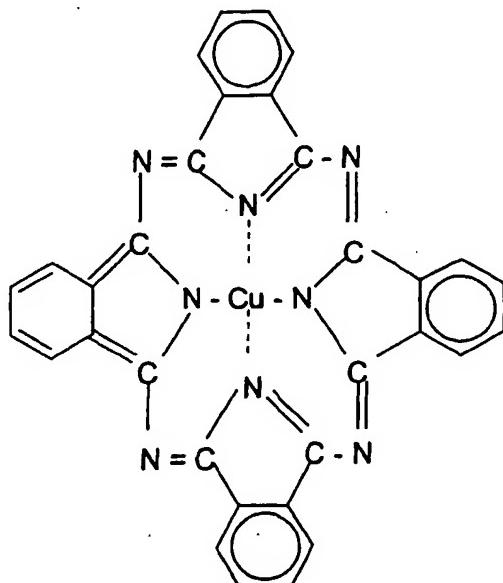
10

15

20

25

30



(I)

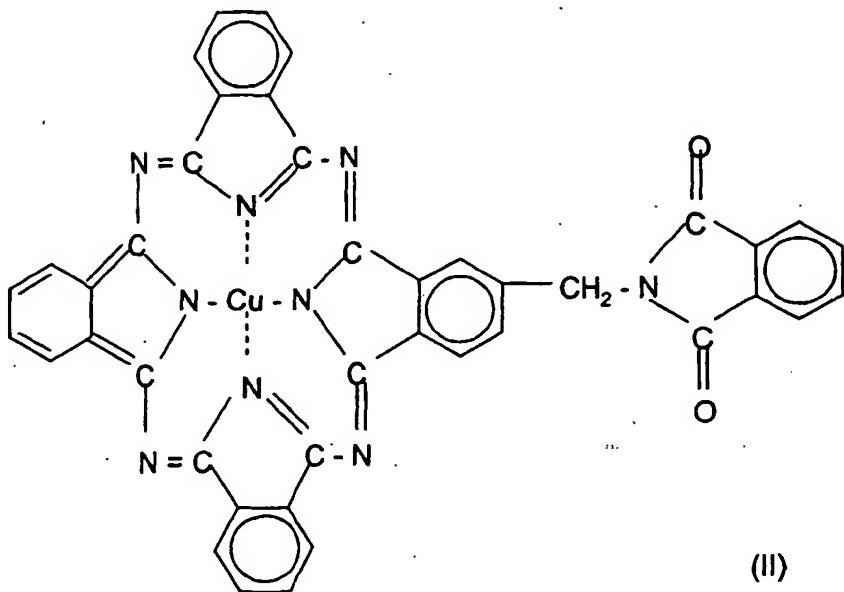
und einer Verbindung der Formel (II)

35

40

45

50



(II)

55

als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulvern und Pulverlacken, Elektretmaterialien, Ink-Jet-Tinten sowie in Farbfiltern, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln (I) und (II) eine Teilchen-

form von einem mittleren Länge-zu-Breite-Verhältnis von größer als 2,5:1, vorzugsweise von 3:1 bis 6:1, haben.

[0017] Die Mengenverhältnisse zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) können in weiten Grenzen schwanken, z.B. von 0,1 zu 99,9 Gew.-% bis 99,9 zu 0,1 Gew.-%. Bevorzugt sind Zusammensetzungen von 80 bis 99,5 Gew.-% der Verbindung der Formel (I) und 0,5 bis 20 Gew.-% der Verbindung der Formel (II).

5 Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen von 90 bis 99 Gew.-% der Verbindung der Formel (I) und 1 bis 10 Gew.-% der Verbindung der Formel (II).

[0018] Die Verbindung der Formel (I) ist an sich bekannt (DE-A-2 432 564) und unter der Bezeichnung C.I. Pigment Blue 15 im Handel. Bevorzugt ist die β -Modifikation, die unter den Namen C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4 bekannt ist. Prinzipiell sind jedoch auch die α -Modifikation (C.I. Pigment Blue 15:1 und 15:2, 0,5 bis 1 Cl) und die ϵ -Modifikation (C.I.

10 Pigment Blue 15:6) geeignet.

Die Verbindung der Formel (II) ist an sich bekannt und kann analog zur EP-A-0 508 704 durch Umsetzung des N-Methylol-phthalimids mit einem Phthalocyanin hergestellt werden.

[0019] Herkömmliches C.I. Pigment Blue 15, insbesondere 15:3, besitzt einen sehr ausgeprägten triboelektrischen Eigeneffekt (z. B. U. Schlösser et al., Society of Imaging Science and Technology, 11th Congress on Advances in Non-

15 Impact Printing Technology, Hilton Head, SC, Oct. 29 — Nov. 11, 1995, Proceedings pp 110-112) der nur sehr aufwendig und oft nur teilweise überwunden werden kann, z.B. durch Zugabe von Ladungssteuermitteln, was sehr aufwendig ist.

[0020] Neu und überraschend ist, daß die erfindungsgemäß eingesetzte Phthalocyanin-Zusammensetzung mit der besagten Teilchenform einen sehr stabilen und neutralen triboelektrischen Eigeneffekt besitzt, sowie eine signifikante

20 Verbesserung bezüglich Transparenz und Dispergierbarkeit aufweist. Als triboelektrischer Eigeneffekt ist der Einfluß des Farbmittels auf die elektrostatische Aufladung des Bindemittels zu verstehen. Es wird normalerweise angestrebt, daß das Farbmittel das Aufladungsverhalten des Bindemittels nicht verändert. Im Idealfall weist das Bindemittel unabhängig vom Farbmittelzusatz nach gleicher Aktivierungszeit die gleiche Ladung pro Masse auf. Daß eine nadelförmige Teilchenmorphologie bei der erfindungsgemäßen Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung zu einem stabilen und neutralen triboelektrischen Eigeneffekt führt, war sehr überraschend, weil aus EP-A-0 813 117 bekannt ist, daß das dort verwendete Farbmittel einen umso stabileren und neutralen triboelektrischen Eigeneffekt aufweist, je weniger nadelförmig, d.h. je würfelförmiger, die Pigmenteilchen sind, also genau umgekehrt wie im vorliegenden Fall.

[0021] Weiterhin war überraschend, daß die erfindungsgemäße Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung trotz nadelförmiger Teilchenform eine hohe Flockungsstabilität, leichte Dispergierbarkeit in wäßrigen und nicht-wäßrigen

30 Medien, hohe Farbstärke und Glanz aufweist. Eine leichte Dispergierbarkeit ist außer für Toner, Pulverlacke und Elektretmaterialien insbesondere für Ink-Jet-Tinten von Bedeutung, da hier die Pigmentdispergierung extrem feinteilig sein muß, um die sehr feinen Druckerdüsen nicht zu verstopfen.

[0022] Des weiteren weist die so hergestellte Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung eine hohe negative Teilchenoberflächenladung, beispielsweise im Bereich von —60 bis —300 mV/mg, insbesondere von —60 bis —120

35 mV/mg, auf.

[0023] Die erfindungsgemäße Phthalocyanin-Zusammensetzung kann hergestellt werden, indem Rohkupferphthalocyanin mit einer geeigneten Mahlvorrichtung feinverteilt wird, z.B. auf einer Rührwerkskugelmühle oder einer Perl-

40 mühle, das feinverteilte Kupferphthalocyanin einem Lösemittelfinish in wäßrig-organischem oder organischem Medium bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C für einen das Kristallwachstum ermöglichen Zeitraum, z. B. mindestens 1/2 Stunde, vorzugsweise 2 bis 10 Stunden, unterworfen wird und dann das Phthalimidomethylen-CuPc zugegeben wird. Als organisches Medium kommen beispielsweise Alkohole, wie n- oder i-Butanol, Ketone, wie Methylethyleketon, Methylisobutylketon oder Diethylketon und Carbonsäureamide, wie DMF oder Dimethylacetamid, in Betracht.

[0024] Außer in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern kann die Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung auch als Farbmittel in Pulvern und Lacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten

45 Pulverlacken, wie sie zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen, eingesetzt werden. Der Pulverlack oder das Pulver erhält seine elektrostatische Aufladung im allgemeinen nach einem der beiden folgenden Verfahren:

50 a) Beim Corona-Verfahren wird der Pulverlack oder das Pulver an einer geladenen Corona vorbeigeführt und hierbei aufgeladen,

b) beim triboelektrischen oder elektrokinetischen Verfahren wird vom Prinzip der Reibungselektrizität Gebrauch gemacht.

[0025] Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit den üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise Epoxidharze oft in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

[0026] Darüberhinaus kann das verbesserte triboelektrische Verhalten des Farbmittels zur Verbesserung der Elek-

- treigenschaften bei eingefärbten (pigmentierten) Elektretmaterialien führen, wobei typische Elektretmaterialien auf Polyolefinen, halogenierten Polyolefinen, Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen, Polystyrolen oder Fluorpolymeren, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und perfluoriertes Ethylen und Propylen, oder auf Polyester, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyetherketonen, auf Polyarylsulfiden, insbesondere 5 Polypyrenylsulfiden, auf Polyacetalen, Celluloseestern, Polyalkylenephtalaten sowie Mischungen daraus basieren. Elektretmaterialien haben zahlreiche Einsatzgebiet und können Ihre Ladung durch Corona- oder Triboaufladung erhalten (Lit: G.M. Sessier, "Electrets", Topics in Applied Physics, Vol 33, Springer Verlag, New York, Heidelberg, 2nd Ed., 1987).
- [0027] Des weiteren kann das verbesserte triboelektrische Verhalten des Farbmittels zu verbessertem Trennverhalten von eingefärbten (pigmentierten) Polymeren führen, die nach elektrostatischen Trennverfahren getrennt werden 10 (Y. Higashiyau, J. of Electrostatics, 30, Seiten 203-212, 1993). Dementsprechend ist der triboelektrische Eigeneffekt von Pigmenten auch für die Kunststoffmassefärbung von Bedeutung. Ebenso ist der triboelektrische Eigeneffekt bei Verfahrens-/Verarbeitungsschritten, bei denen es zu intensivem Reibungskontakt kommt, von Bedeutung, wie z.B. Spinnprozessen, Folienziehprozessen oder weiteren Formgebungsverfahren.
- [0028] Darüber hinaus ist die Phthalocyanin-Zusammensetzung auch geeignet als Farbmittel für Farbfilter, sowohl 15 für die subtraktive wie für die additive Farberzeugung (P. Gregory "Topics in Applied Chemistry: High Technology Application of Organic Colorants" Plenum Press, New York 1991, S. 15 - 25).
- [0029] Häufig stellt sich die Aufgabe, den Farbton in elektrophotographischen Buntonern, Pulverlacken oder in Ink-Jet-Tinten zu nuancieren und den anwendungspezifischen Anforderungen anzupassen. Hierzu bieten sich insbesondere 20 weitere organische Buntpigmente, anorganische Pigmente sowie Farbstoffe an. Weitere organische Buntpigmente können in Mischungen mit der Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung in Konzentrationen zwischen 0,01 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 25 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,1 % und 15 Gew.-%, bezogen auf die Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung, eingesetzt werden. Die weiteren organischen Buntpigmente können aus der Gruppe der Azopigmente oder polycyclischen Pigmente sein.
- [0030] Bevorzugte Blau- und/oder Grünpigmente zum Nuancieren sind die jeweils anderen Kupferphthalocyanine, wie C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, P. Blue 16 (metallfreies Phthalocyanin), oder Phthalocyanine mit 25 Aluminium, Nickel, Eisen oder Vanadium als Zentralatom, weiterhin Triarylcarbonumpigmente, wie Pigment Blue 1, 2, 9, 10, 14, 62, Pigment Green 1, 4, 45. Mischungen mehrerer Komponenten sind ebenfalls geeignet. Größere Farbton-Schritte sind beispielsweise bei Verwendung von Orange-Pigmenten wie P.O. 5, 62, 36, 34, 13, 43, 71; von Gelbpigmenten wie P.Y. 12, 13, 17, 83, 93, 122, 30 155, 180, 174, 185, 97, von Rot-Pigmenten wie P.R. 48, 57, 122, 146, 184, 186, 202, 207, 209, 254, 255, 270, 272 oder von Violett-Pigmenten wie P.V. 1, 19 möglich. Die Mischungen können in Form der Pulver, durch Mischen von Preßkuchen, sprühgetrockneten Preßkuchen, Masterbatches sowie durch Dispergieren (Extrusion, Kneten, Walzenstuhlverfahren, Perlmühlen, Ultraturrax) in Gegenwart 35 eines Trägermaterials in fester oder flüssiger Form (Tinten auf wäßriger und nicht-wäßriger Basis) sowie durch Flushen in Gegenwart eines Trägermaterials hergestellt werden. Wird das Farbmittel mit hohen Wasser- oder Lösemittelanteilen eingesetzt (> 5 %), so kann das Mischen auch in Gegenwart erhöhter Temperaturen und durch Vakuum unterstützt ablaufen.
- [0031] Insbesondere zur Steigerung der Brillanz, aber auch zur Nuancierung des Farbtones bieten sich Mischungen 40 mit organischen Farbstoffen an. Als solche sind bevorzugt zu nennen: wasserlösliche Farbstoffe, wie z.B. Direct, Reactive und Acid Dyes, sowie lösemittellösliche Farbstoffe, wie z.B. Solvent Dyes, Disperse Dyes und Vat Dyes. Als Beispiele seien genannt: C.I. Reactive Yellow 37, Acid Yellow 23, Reactive Red 23, 180, Acid Red 52, Reactive Blue 19, 21, Acid Blue 9, Direct Blue 199, Solvent Yellow 14, 16, 25, 56, 62, 64, 79, 81, 82, 83, 83:1, 93, 98, 133, 162, 174, Solvent Red 8, 19, 24, 49, 89, 90, 91, 92, 109, 118, 119, 122, 124, 127, 135, 160, 45 195, 212, 215, Solvent Blue 44, 45, Solvent Orange 41, 60, 63, Disperse Yellow 64, Vat Red 41, Solvent Black 45, 27. [0032] Auch können Farbstoffe und Pigmente mit fluoreszierenden Eigenschaften, wie Luminole (Riedel-de Haen), in Konzentrationen von 0,0001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 1 %, bezogen auf die Phthalocyanin-Zusammensetzung, eingesetzt werden, beispielsweise um fälschungssichere Toner herzustellen.
- [0033] Anorganische Pigmente, wie beispielsweise TiO_2 oder $BaSO_4$, dienen in Mischungen zur Aufhellung. Weiterhin sind Mischungen mit Effekt-Pigmenten, wie beispielsweise Perlglanz-Pigmenten, Fe_2O_3 -Pigmenten (Paliochrome) sowie Pigmenten auf Basis cholesterischer Polymere, die in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel unterschiedliche Farbeindrücke ergeben, geeignet. 50 [0034] Die erfindungsgemäß eingesetzte Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung kann mit positiv oder negativ steuernden Ladungssteuermitteln, kombiniert werden, um ein bestimmtes Aufladungsverhalten zu erreichen. Auch ein gleichzeitiger Einsatz von positiven und negativen Ladungssteuermitteln ist möglich.
- [0035] Als Ladungssteuermittel kommen beispielsweise in Betracht: Triphenylmethane; Ammonium- und Immoniumverbindungen; Iminiumverbindungen; fluorierte Ammonium- und fluo-

rierte Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide; polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; ringförmig verknüpfte Oligosaccharide (Cyclodextrine) und deren Derivate, insbesondere Borester-Derivate, Interpolyelektrolytkomplexe (IPECs); Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen, insbesondere Carboxylat-Metall, Salicylat-Metall- und Salicylat-Nichtmetallkomplexe, Aluminium-Azokomplexe, α -Hydroxycarbonsäure-Metall- und -Nichtmetallkomplexe; Borkomplexe von 1,2-Dihydroxyaromaten, 1,2-Dihydroxyalphenen oder 2-Hydroxy-1-Carboxyaromaten; Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder Oxazine, die im Colour Index als Pigments, Solvent Dyes, Basic Dyes oder Acid Dyes aufgeführt sind.

[0036] Beispiele für Ladungssteuermittel, die einzeln oder in Kombination untereinander mit der erfindungsgemäßen Phthalocyanin-Zusammensetzung kombiniert werden können, sind:

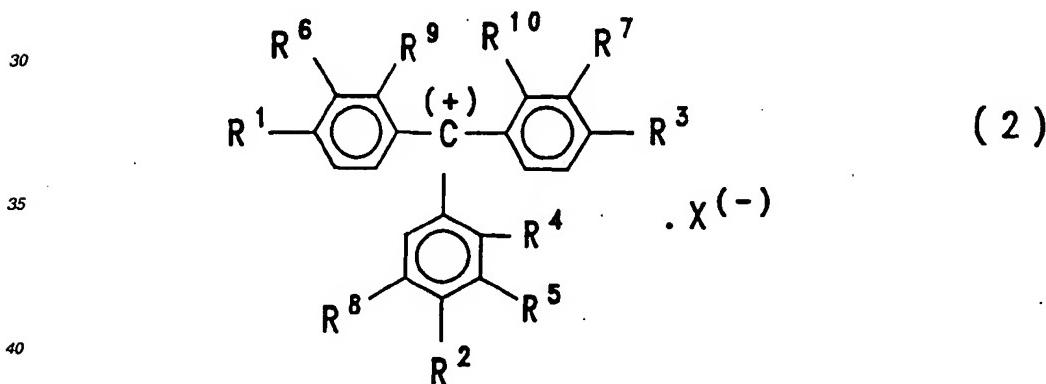
Triarylmethan-Derivate wie beispielsweise:

Colour Index Pigment Blue 1, 1:2, 2, 3, 8, 9, 9:1, 10, 10:1, 11, 12, 14, 18, 19, 24, 53, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 67 oder beispielsweise Colour Index Solvent Blue 2, 3, 4, 5, 6, 23, 43, 54, 66, 71, 72, 81, 124, 125, sowie die im Colour Index unter Acid Blue und Basic Dye aufgeführten Triarylmethan-Verbindungen, sofern sie hinsichtlich ihrer Temperaturstabilität und Verarbeitbarkeit geeignet sind, wie beispielsweise Colour Index Basic Blue 1, 2, 5, 7, 8, 11, 15, 18, 20, 23, 26, 36, 55, 56, 77, 81, 83, 88, 89, Colour Index Basic Green 1, 3, 4, 9, 10, wobei sich wiederum Colour Index Solvent Blue 125, 66 und 124 ganz besonders eignen.

Besonders gut geeignet ist Colour Index Solvent Blue 124 in Form seines hochkristallinen Sulfats oder des Trichlor-triphenylmethyltetrachlormaluminats. Metallkomplexe mit den CAS-Nummern 84179-66-8 (Chromazokomplex), 115706-73-5 (Eisenazokomplex), 31714-55-3 (Chromazokomplex), 84030-55-7 (Chromsalicylatkomplex), 42405-40-3 (Chromsalicylatkomplex) sowie die quaternäre Ammoniumverbindung CAS-Nr. 116810-46-9 sowie Aluminum-Azokomplexfarbstoffe, Metall-Carboxylate und Sulfonate.

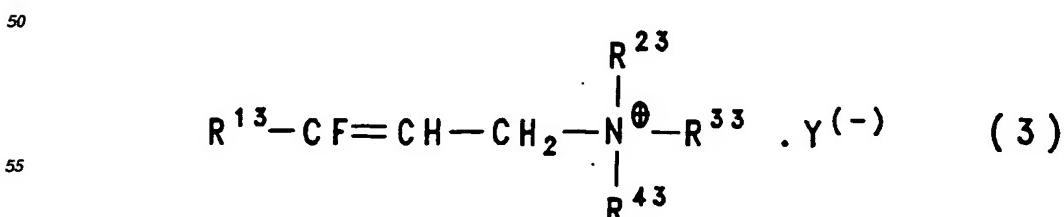
[0037] Beispiele von für die Herstellung von Elektretfasern gut geeigneten Ladungssteuermitteln der Triphenylmethan-Reihe sind die in der DE-A-1 919 724 und der DE-A-1 644 619 beschriebenen Verbindungen.

[0038] Von besonderem Interesse sind Triphenylmethane wie beschrieben in US-A-5 051 585, insbesondere solche der Formel (2)



worin R¹ und R³ Phenylaminogruppen, R² eine m-Methylphenylaminogruppe und die Reste R⁴ bis R¹⁰ alle Wasserstoff sind.

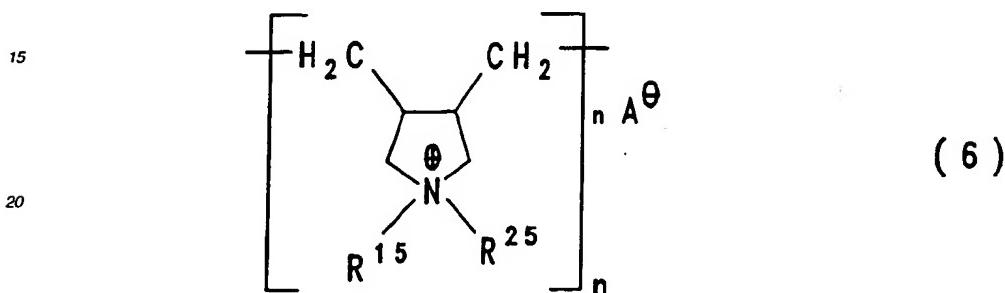
[0039] Weiterhin geeignet sind Ammonium- und Immoniumverbindungen, wie beschrieben in US-A-5 015 676, sowie fluorierte Ammonium- und Immoniumverbindungen, wie beschrieben in US-A-5 069 994, insbesondere solche der Formel (3)



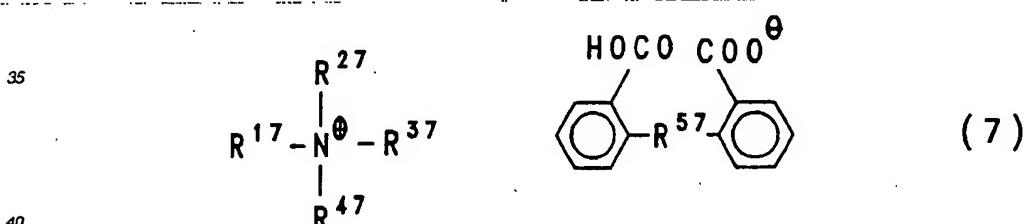
worin

- 5 R¹³ perfluoriertes Alkyl mit 5 bis 11 C-Atomen,
 R²³, R³³ und R⁴³ gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2, C-Atomen bedeuten und
 Y ein stöchiometrisches Äquivalent eines Anions, vorzugsweise eines Tetrafluoroborat- oder Tetraphenylborat-
 Anions ist.

- [0040] Weiterhin geeignet sind biskationische Säureamide, wie beschrieben in WO 91/10172.
 [0041] Weiterhin geeignet sind Diallylammoniumverbindungen, wie beschrieben in DE-A-4 142 541 sowie die aus
 10 diesen erhältlichen polymeren Ammoniumverbindungen der Formel (6), wie beschrieben in DE-A-4 029 652 oder DE-
 A-4 103 610



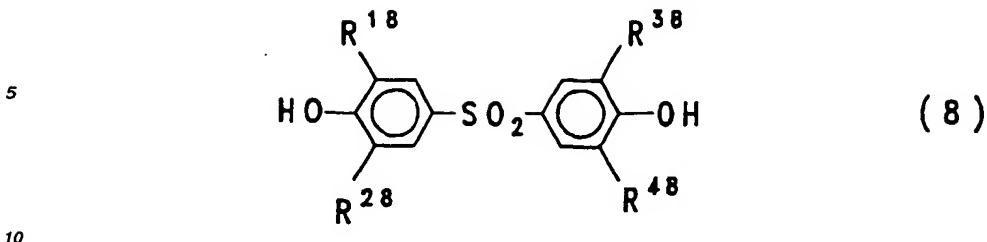
- worin n einen Wert hat, der Molekulargewichten von 5000 bis 500000 g/mol, vorzugsweise Molekulargewichten von 40000 bis 400000 g/mol, entspricht.
 30 [0042] Weiterhin geeignet sind Arylsulfid-Derivate, wie beschrieben in DE-A-4 031 705, insbesondere solche der Formel (7)



worin

- 45 R¹⁷, R²⁷, R³⁷ und R⁴⁷ gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, C-Atomen bedeuten, und
 R⁵⁷ einer der zweiwertigen Reste -S-, -S-S-, -SO- oder -SO₂- ist.

- Beispielsweise sind R¹⁷ bis R⁴⁷ Propylgruppen und R⁵⁷ die Gruppe -S-S-.
 50 [0043] Weiterhin geeignet sind Phenolderivate, wie beschrieben in EP-A-0 258 651, insbesondere solche der Formel (8)



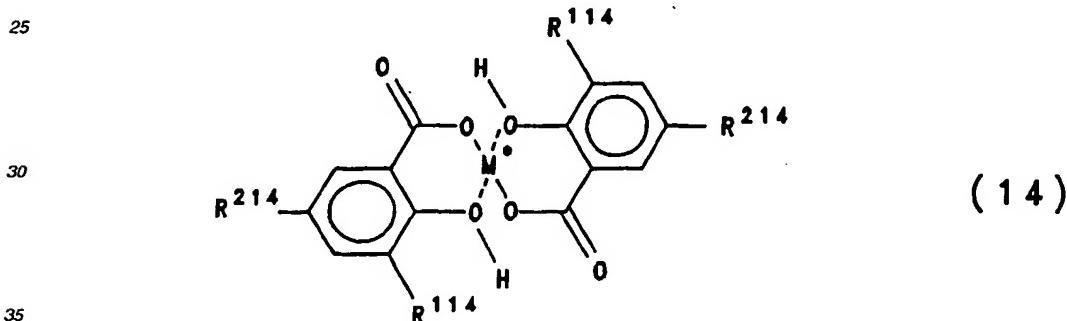
worin

15 R^{18} und R^{38} Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen, und R^{28} und R^{48} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 3, vorzugsweise Methyl, bedeuten.

[0044] Weiterhin geeignet sind Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen, wie beschrieben in US-A-5 021 473 und in US-A-5 147 748.

20 [0045] Weiterhin geeignet sind Calix(n)arene, wie beschrieben in EP-A-0 385 580, EP-A-0 516 434 und in Angew. Chemie (1993), 195, 1258.

[0046] Weiterhin geeignet sind Metallkomplexverbindungen, wie Chrom-, Kobalt-, Eisen-, Zink- oder Aluminium-Azokomplexe oder Chrom-, Kobalt-, Eisen-, Zink- oder Aluminium-Salicyl- oder Borsäurekomplexe der Formel (14)



worin

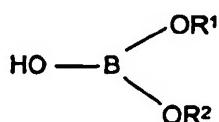
40 M^+ ein zweiwertiges Metall-Zentralatom, vorzugsweise ein Chrom, Aluminium-, Eisen-, Bor- oder Zinkatom, R^{114} und R^{214} gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, beispielsweise tert. Butyl, bedeuten.

[0047] Weiterhin geeignet sind Benzimidazolone, wie beschrieben in EP-A-0 347 695.

45 [0048] Weiterhin geeignet sind ringförmig verknüpfte Oligosaccharide, wie beschrieben in DE-A-4 418 842. Weiterhin geeignet sind Polymersalze, wie beschrieben in DE-A-4 332 170, insbesondere das dort in Beispiel 1 beschriebene Produkt.

[0049] Weiterhin geeignet sind Cyclooligosaccharid-Verbindungen, wie sie beispielsweise in der DE-A-1 971 1260 beschrieben sind, die durch Umsetzung eines Cyclodextrins oder Cyclodextrin-Derivates mit einer Verbindung der Formel

55



erhältlich sind, worin R¹ und R² Alkyl, bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, bedeuten.

[0050] Weiterhin geeignet sind Inter-Polyelektrolyt-Komplexe, wie sie beispielsweise in der DE-A-197 32 995 beschrieben sind. Besonders geeignet sind hierbei Verbindungen, die ein Molverhältnis von polymeren kationischen zu polymeren anionischen Gruppen von 0,9:1,1 bis 1,1:0,9 haben.

5 [0051] Weiterhin geeignet, insbesondere bei der Anwendung in Flüssigtonern (Handbook of Imaging Materials, 1991, Marcel Dekker, Inc. Kap. 6 Liquid Toner Technology), sind oberflächenaktive, ionische Verbindungen und sogenannte Metallseifen.

Besonders geeignet sind alkylierte Arylsulfonate, wie Bariumpetronate, Calciumpetronate, Bariumdinonylnaphthalensulfonate (basisch und neutral), Calciumdinonylsulfonat oder Dodecylbenzolsulfonsäure-Na-salz und Polyisobutylene-⁸₁₀ succinimide (Chevrons Oloa 1200).

Weiterhin geeignet sind Soyalecithin und N-Vinylpyrrolidon-Polymere.

[0052] Weiterhin geeignet sind Natriumsalze von phosphatierten Mono- und Diglyceriden mit gesättigten und ungesättigten Substituenten, AB- Diblockcopolymere von A: Polymere von 2-(N,N)di-methylaminoethyl-methacrylat quaternisiert mit Methyl-p-toluolsulfonat, und B: Poly-2-ethylhexylmethacrylat.

15 Weiterhin geeignet, insbesondere in Flüssigtonern, sind di- und trivalente Carboxylate, insbesondere Aluminium-tristearat, Bariumstearat, Chromstearat, Magnesiumoktat, Calciumstearat, Eisennaphthalit und Zinknaphthalit.

[0053] Weiterhin geeignet sind chelatisierende Ladungssteuermittel, wie in EP 0 636 945 A1 beschrieben, metallische (ionische) Verbindungen, wie in EP 0 778 501 A1 beschrieben, Phosphat-Metallsalze, wie in JA 9 (1997)-106107 beschrieben, Azine der folgenden Color-Index-Nummern: C.I. Solvent Black 5, 5:1, 5:2, 7, 31 und 50; C.I. Pigment

20 Black 1, C.I. Basic Red 2 und C.I. Basic Black 1 und 2.

[0054] Die Kombination von erfindungsgemäßer Phthalocyanin-Zusammensetzung und Ladungssteuermitteln kann durch physikalisches Mischen der jeweiligen Pulver, Preßkuchen oder Masterbatche, oder durch entsprechendes Aufziehen auf die Pigmentoberfläche (Pigmentcoating) erfolgen. Beide Komponenten können auch vorteilhaft bei Polymerisationstonern, bei denen das Bindemittel in Gegenwart der erfindungsgemäßen Kupferphthalocyanin-Zusammen-²⁵₂₅ setzung und ggf. des Ladungssteuermittels polymerisiert wird, zugesetzt werden oder bei der Herstellung von Flüssigtonern in hochsiedenden inerten Lösemitteln, wie Kohlenwasserstoffen, eingesetzt werden.

[0055] Auch ist die erfindungsgemäße Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung für Elektrokoagulationstoner auf wäßriger Basis geeignet.

[0056] Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein elektrophotographischer Toner oder Entwickler, enthaltend ein Tonerbindemittel, 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, an gegebenenfalls nuancierter Phthalocyanin-Zusammensetzung und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners oder Entwicklers, eines Ladungssteuermittels aus der Klasse der Triphenylmethane, Ammonium- und Immoniumverbindungen; fluorierten Ammonium- und Immoniumverbindungen; biskationischen Säureamide; polymeren Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierten Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; Cyclodextrine; Polyesterteralte; Metallkomplexverbindungen; Cyclooligosaccharid-Borkomplexe, Inter-Polyelektrolyt-Komplexe; Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder Oxazine.

[0057] Es können auch weitere Komponenten dem Toner zugegeben werden, wie Wachse, die tierischer, pflanzlicher oder mineralischer Herkunft sein können, künstliche Wachse oder Mischungen davon. Als Wachse werden Stoffe verstanden, die bei 20°C knetbar, fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opaque, jedoch nicht glasartig sind. Weiterhin kann dem Toner ein Lichtschutzmittel zugegeben werden. Nachträglich können zum Toner auch Free Flow Agents, wie TiO₂ oder hochdisperse Kieselsäure, beigegeben werden.

[0058] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Pulver oder Pulverlack, enthaltend ein epoxid-, carboxyl- oder hydroxylgruppenhaltiges Polyester- oder Acrylharz oder eine Kombination daraus, 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, an gegebenenfalls nuancierter Phthalocyanin-Zusammensetzung und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulvers oder Pulverlacks, eines Ladungssteuermittels aus den vorstehend für elektrophotographische Toner genannten Klassen und bevorzugten Verbindungen.

[0059] Die erfindungsgemäß verwendete Phthalocyanin-Zusammensetzung wird zweckmäßigerverweise in einer Konzentration von 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, in das Bindemittel des jeweiligen Toners (flüssig oder trocken), Entwicklers, Pulverlacks, Elektretmaterials oder des elektrostatisch zu trennenden Polymers homogen, beispielsweise durch Extrudieren oder Einkneten, eingearbeitet oder dem Polymerisationsvorgang des Bindemittels zugesetzt. Dabei können die Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung und gegebenenfalls die vorstehend erwähnten Ladungssteuermittel als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen oder Suspensionen, z.B. in organischen und/oder anorganischen Lösungsmitteln, Preßkuchen (der z.B. zum sogenannten Flush-Verfahren eingesetzt werden kann), sprühgetrocknete Preßkuchen, Masterbatch, Präparation, angeteigte Paste, als auf geeignete Träger, wie z.B. Kieselgur, TiO₂, Al₂O₃, aus wäßriger oder nicht-wäßriger Lösung aufgezogene Verbindung oder in sonstiger Form eingesetzt werden. Der Phthalocyaningehalt im Preßkuchen und Masterbatch beträgt üblicherweise zwischen 5 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zw-

schen 20 und 50 Gew.-%. Darüberhinaus kann die Phthalocyanin-Zusammensetzung auch als hochkonzentrierter, insbesondere als sprühgetrockneter Preßkuchen eingesetzt werden, wobei hier der Phthalocyaningehalt zwischen 25 und 95 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50 und 90 Gew.-%, liegt.

- [0060] Die Höhe der elektrostatischen Aufladung der elektrophotographischen Toner oder der Pulverlacke, in welche das erfindungsgemäße Pigment homogen eingearbeitet wird, kann nicht vorhergesagt werden und wird an Standardtestsystmen unter gleichen Bedingungen (gleiche Dispergierzeiten, gleiche Teilchengrößenverteilung, gleiche Teilchenform) bei etwa 20°C und 50 % relativer Luftfeuchte gemessen. Die elektrostatische Aufladung des Toners erfolgt durch Verwirbelung mit einem Carrier, d.h. einem standardisierten Reibungspartner (3 Gewichtsteile Toner auf 97 Gewichtsteile Carrier), auf einer Rollbank (150 Umdrehungen pro Minute). Anschließend wird an einem üblichen q/m-Meßstand die elektrostatische Aufladung gemessen.
- [0061] Die Triboversprühung der Pulver(lacke) wird mit einem Sprühgerät mit einem Normsprührohr und einer Sterninnenstange bei maximalem Pulverdurchsatz mit einem Sprühdruk von 3 bar durchgeführt. Der zu besprühende Gegenstand wird hierzu in einer Spritzkabine aufgehängt und aus ca. 20 cm Abstand direkt von vorne ohne weitere Bewegung des Sprühgerätes besprüht. Die jeweilige Aufladung des versprühten Pulvers wird anschließend mit einem "Meßgerät" zur Messung von triboelektrischer Ladung von Pulvern* der Firma Intec (Dortmund) gemessen. Zur Messung wird die Meßantenne des Meßgerätes direkt in die aus dem Sprühgerät austretende Pulverwolke gehalten. Die aus der elektrostatischen Ladung von Pulverlack oder Pulver sich ergebende Stromstärke wird in μA angezeigt. Die Abscheidequote wird anschließend in % durch eine Differenzwiegung aus versprühtem und abgeschiedenem Pulverlack bestimmt.
- [0062] Die Transparenz und Farbstärke in Tonerbindemittelsystemen wird wie folgt untersucht: In 70 Gew.-Teile eines Rohfirms (bestehend aus 15 Gew.-Teilen des jeweiligen Tonerharzes und 85 Gew.-Teilen Ethylacetat) werden 30 Gew.-Teile des pigmentierten Testtoners mit einem Dissolver eingerührt (5 min bei 5000 upm). Der so erzeugte Testtonerfiris wird gegen einen gleichermaßen erzeugten Standardpigmentfiris mit einem Handcoater auf geeignetes Papier (z.B. Buchdruckpapier) aufgerakelt. Eine geeignete Rakelgröße ist z.B. K bar N 3 (= 24 μm Rakelschichtdicke).
- [0063] Weiterhin wurde gefunden, daß die Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung als Farbmittel in Ink-Jet-Tinten auf wäßriger (einschließlich Mikroemulsionstinten) und nicht-wäßriger ("solvent-based") Basis, sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet sind.
- [0064] Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Tinten auf nichtwäßriger Basis enthalten im wesentlichen organische Lösemittel und ggf. eine hydrotrope Substanz.
- [0065] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Ink-Jet-Aufzeichnungsflüssigkeiten, welche die Phthalocyanin-Zusammensetzung enthalten. Die fertigen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, der Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit.
- [0066] Mikroemulsionstinten bestehen im wesentlichen aus 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, der Phthalocyanin-Zusammensetzung, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organischem Lösungsmittel und/oder hydrotropen Verbindung.
- [0067] "Solvent based" Ink-Jet-Tinten bestehen im wesentlichen aus 0,5 bis 15 Gew.-% der Phthalocyanin-Zusammensetzung, 85 bis 94,5 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels und/oder hydrotroper Verbindung. Trägermaterialien für "Solvent based" Ink-Jet-Tinten können Polyolefine, Natur- und Synthesekautschuk, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylbutyrate, Wachs/Latex-Systeme oder Kombinationen davon, sein, die in dem "solvent" löslich sind.
- [0068] Hot-Melt-Tinten basieren überwiegend auf organischen Verbindungen, wie Wachse, Fettsäuren, Fettalkohole oder Sulfonamide, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmung flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt.
- [0069] Gegenstand der Erfindung ist auch eine Hot-Melt Ink-Jet-Tinte, bestehend im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs, 1 bis 10 Gew.-% der, gegebenenfalls durch weitere Farbmittel nuancierten, Phthalocyanin-Zusammensetzung, 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstoffflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans.
- [0070] Bei den in den vorstehend beschriebenen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenen Lösungsmitteln kann es sich um ein organisches Lösungsmittel oder um ein Gemisch derartiger Lösungsmittel handeln. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 5 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol,

- 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylen glykol, Dipropylene glykol, Triethylen glykol, Polyethylen glykol, Tripropylene glykol, Polypropylene glykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylen glykolmono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylen glykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z.B. Aceton, Methyl ethyl keton, Diethyl keton, Methyl isobutyl keton, Methyl pentyl keton, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetone alkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Toluol und n-Hexan.
- [0071] Zur Herstellung der Aufzeichnungsflüssigkeiten benutztes Wasser wird vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt.
- [0072] Als hydrotrope Verbindungen, die gegebenenfalls auch als Lösungsmittel dienen, können beispielsweise Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, ϵ -Caprolactam, Ethylen glykol, Diethylen glykol, Triethylen glykol, Polyethylen glykol, Butylglykol, Methylcellosolve, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Thiodiglykol, Natrium-Benzolsulfonat, Na-Xylosulfonat, Na-Toluolsulfonat, Natrium-Cumolsulfonat, Na-Dodecylsulfonat, Na-Benzoat, Na-Salicylat oder Natrium-Butylmonoglykolsulfat eingesetzt werden.
- [0073] Weiterhin können die erfundungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten noch übliche Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit.
- [0074] Amine, wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin oder Diisopropylamin, dienen hauptsächlich zur Erhöhung des pH-Wertes der Aufzeichnungsflüssigkeit. Sie sind normalerweise zu 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% in der Aufzeichnungsflüssigkeit vorhanden.
- [0075] Die erfundungsgemäßen Ink-Jet-Tinten können hergestellt werden, indem die Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung als Pulver, als wässrige oder nicht-wässrige Präparation, als Suspension oder als Preßkuchen in das Mikroemulsionsmedium oder in das wässrige oder nicht-wässrige Medium oder in das Wachs zur Herstellung einer Hot-Melt Ink-Jet-Tinte eindispersiert wird. Der Preßkuchen kann auch ein hochkonzentrierter, insbesondere sprühgetrockneter, Preßkuchen, sein.
- [0076] Außer zum Bedrucken von Papier, natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, Folien oder Kunststoffen, können Ink-Jet-Tinten auch auf Glas, Keramik, Beton u. ä. eingesetzt werden.
- [0077] In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozent Gewichtsprozent. CuPc bedeutet Kupferphthalocyanin.

30 Synthesebeispiel 1

1.1 Herstellung des Roh-Kupferphthalocyanins

[0078] Die Synthese von C.I. Pigment Blue 15:3 (Kupferphthalocyanin, β -Modifikation) erfolgt beispielsweise wie in DE-A-24 32 564, Beispiel 1, beschrieben. Das so erzeugte Rohkupferphthalocyanin wird anschließend in Wasser suspendiert und in einer Laborkugelmühle über 24 Stunden gemahlen.

1.2 Herstellung des Additivs Phthalimidomethyl-CuPc

[0079] In ein 1-Liter Reaktionsgefäß werden bei Raumtemperatur 216 ml Wasser, 90 g Formalin (35 %ig) und 120 g Phthalimid unter Röhren zusammengegeben, und anschließend auf 100 °C erhitzt. Es bildet sich eine klare Lösung, die abgekühlt wird. Das ausfallende Reaktionsprodukt wird abgefiltert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute (trocken): 136 g Hydroxymethylphthalimid.

[0080] In ein 1-Liter Reaktionsgefäß werden zu 240 ml 98 %iger Schwefelsäure bei 35°C langsam 32 g rohes Kupferphthalocyanin aus Synthesebeispiel 1.1 unter Röhren zugegeben. Anschließend werden 40 g des Hydroxymethylphthalimids langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. 80°C erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und dann auf ein Eis-Wassergemisch gegeben. Der Niederschlag wird filtriert und gewaschen. Ausbeute: 260 g Presskuchen (20 % Feststoffgehalt) Phthalimidomethyl-CuPc.

50 1.3 Lösemittelfinish

[0081] In ein 500 ml Reaktionsgefäß werden bei Raumtemperatur 50 g des unter 1.1 beschriebenen Roh-CuPc in 100 ml Wasser eingerührt. Anschließend werden 100 ml Methyl ethyl keton zugegeben und für 2 Stunden unter Röhren am Rückfluß gekocht (74 °C). Das Lösemittel wird unter Normaldruck abdestilliert (ca. 80°C), bei gleichzeitiger, langsamer Zugabe von 100 ml H₂O. Anschließend werden bei ca. 80°C 6,25 g des unter 1.2 beschriebenen Phthalimidomethyl-CuPc Presskuchens zugegeben. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird bei 60 - 80°C über mehrere Stunden gerührt. Das Endprodukt wird abfiltriert, gewaschen, abgenutscht und anschließend getrocknet und gemahlen.

EP 1 061 419 A1

Ausbeute: 50 g blaue pulverförmige Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung.

Produktcharakterisierung:

5 [0082]

10

pH	6,5
Restfeuchte (Ausheizbirne)	0,3 %
Restsalzgehalt:	70 µS/cm
BET Oberfläche:	61,3 m ² /g
Teilchengröße:	
d ₂₅ : 0,08 µm	d ₅₀ : 0,1 µm
	d ₇₅ : 0,13 µm

15

Teilchenform (Länge-zu-Breite-Verhältnis)

20

[0083]

25

Gesamtprobe:	3,06 : 1	
Feinanteil 2,87 : 1	Mittlerer Anteil 3,19 : 1	Grobanteil 3,13 : 1

30 [0084] Teilchengröße und Teilchenform werden durch elektronenmikroskopische Aufnahme des Pigmentpulvers bestimmt. Hierzu wird das Pigment 15 min in Wasser dispergiert und anschließend aufgesprührt. Die Aufnahmen erfolgen bei 13000-facher und 29000-facher Vergrößerung.

[0085] Thermostabilität: Eine DTA (Differentialthermoanalyse) 3°C/min Aufheizrate, geschlossene Glasampulle, zeigt eine Thermostabilität von deutlich größer als 200°C.

35 Röntgenbeugungsdiagramm (CuK_α-Strahlung):

2 Theta (s = stark, m = mittel, w = schwach):

[0086]

40

45

2 Theta	Intensität (relative Intensität)	Halbwertsbreite (2 Theta)
7,0	100 %	0,28
9,2	76 %	0,28
10,5	14 %	0,28
12,5	13 %	0,26
18,2	17 %	0,2
18,5	17 %	0,2
21,4	12 %	0,2
23,0	11 %	0,22
23,8	40 %	0,24
26,2	28 %	0,26

50

55

(fortgesetzt)

	2 Theta	Intensität (relative Intensität)	Halbwertsbreite (2 Theta)
5	28,0	15 %	0,24
	30,4	16 %	0,25

Transparenz

10

[0087] In einem Tonerharz (Polyester auf Bisphenol-A-Basis) wird eine verbesserte Transparenz gemessen (24 µm Schichtdicke), wobei der pigmentierte Testtoner wie in Anwendungsbeispiel 2 hergestellt wurde. Gegenüber dem im Synthesebeispiel 2 (Vergleich) angegebenen Standard wird bei angeglicher Farbstärke eine um 4 - 5 Bewertungseinheiten erhöhte Transparenz gefunden.

15 [0088] Bewertung der Transparenzunterschiede nach Prüfvorschrift 1/1 : 1 = Spur, 2 = etwas; 3 = merklich; 4 = deutlich; 5 = wesentlich; 6 = bedeutend transparenter.

[0089] Farbstärke: Gegenüber dem in Synthesebeispiel 2 angegebenen Standard ist das Pigment aus Synthesebeispiel 1 um 10 % farbstärker.

20 Teilchenoberflächenladung

[0090] Die elektrokinetische Teilchenoberflächenladung wird bestimmt wie in "Chimia 48 (1994) Seiten 516 - 517 und der darin aufgeführten Literatur beschrieben. Bei einem vermessenen Probevolumen von 2 ml, und einer Pigmentkonzentration von 5 g/l, erhält man die entsprechende Pigmentteilchenoberflächenladung in mV/mg, wobei die Werte jeweils im sauren, alkalischen und bei dem Eigen-pH-Wert der Substanzprobe vermessen werden:

30

pH	mV/mg
sauer (4,1)	-60
Eigen-pH (6,5)	-71
alkalisch (10,0)	-93

35

Synthesebeispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0091] Bei dem eingesetzten Pigment handelt es sich um [®]Hostaperm Blau B2G (C.I. Pigment Blue 15:3, nicht substituiertes Kupferphthalocyanin), welches üblicherweise in zahlreichen Tonern eingesetzt wird und beispielsweise 40 gemäß DE-A-3 023 722 hergestellt wurde. Das CuPc-Additiv wurde nicht zugesetzt.

Pigmentcharakterisierung

[0092]

45

50	pH	6,4
	Restfeuchte (Ausheizbirne)	0,2 %
	Restsalzgehalt:	50 µS/cm
	BET Oberfläche:	50,2 m ² /g
Teilchengröße		
55	d ₂₅ : 0,07 µm	d ₅₀ : 0,09 µm
		d ₇₅ : 0,11 µm

EP 1 061 419 A1

Teilchenform (Länge-zu-Breite-Verhältnis)

[0093]

5

Gesamtprobe:	2,67 : 1	
Feinanteil 2,33 : 1	Mittlerer Anteil 2,62 : 1	Grobanteil 2,96 : 1

10

Synthesebeispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

[0094] 20 g des unter Synthesebeispiel 1.1 beschriebenen Roh-CuPc werden in 300 ml 66,5 %ige Schwefelsäure bei 35°C eingetragen. Die Suspension wird 2,5 Stunden bei 35°C gerührt und anschließend auf 320 ml Wasser gegossen. Es wird auf 80°C erwärmt und 1 Stunde bei 80°C gerührt. Dann wird filtriert und zum Extrahieren der Schwefelsäure mit Wasser gewaschen.

[0095] Der Presskuchen wird mit Wasser zu einer leicht rührbaren Suspension angerührt und 10,7 g Presskuchen Phthalimidomethyl-CuPc 20 %ig bei Raumtemperatur zugegeben. Dann wird unter Druck auf 135°C erhitzt und 7 Stunden bei 135°C gerührt. Das Produkt wird bei 60°C filtriert, gewaschen, bei 80°C getrocknet und pulverisiert:

20

pH	6,5	
Restfeuchte (Ausheizbirne)	0,3 %	
Restsalzgehalt:	70 µS/cm	
BET Oberfläche:	49 m ² /g	
Teilchengröße		
d ₂₅ : 0,08 µm	d ₅₀ : 0,1 µm	d ₇₅ : 0,17 µm

Teilchenform (Länge-zu-Breite-Verhältnis)

35 [0096]

40

Gesamtprobe:	1,62 : 1	
Feinanteil 2,07 : 1	Mittlerer Anteil 1,92 : 1	Grobanteil 1,38 : 1

Anwendungsbeispiele für Toner

- 45 [0097] 5 Teile des jeweiligen Farbmittels werden mittels eines Kneters innerhalb von 30 Minuten in 95 Teile eines Tonerbindemittels (Polyesterharz auf Bisphenol-A-Basis, [®] Almacryl T500) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universalmühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25 µm) wird mit einem Carrier aktiviert, der aus mit Silikon beschichteten Ferrit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm (Schüttdichte 2,75 g/cm³) besteht (FBM 96 - 100; Fa. Powder Techn.).
- 50 [0098] Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 µm wird sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei ca. 50 %iger relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte [µC/g] gemessen:

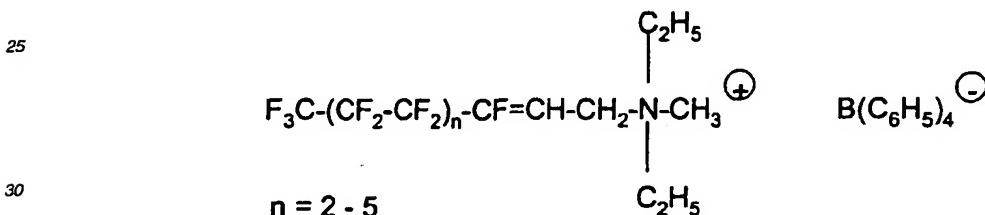
55

	Anwendungsbeispiel	Tonersystem	Aktivierdauer / q/m-Werte in [$\mu\text{C/g}$]				
			5 min	10 min	30 min	2 h	24 h
5	1 (Harzlinie)	Nur Polyesterharz, ohne Farbmittel	-20	-20	-17	-13	-8
10	2	Polyesterharz + 5 % Farbmittel aus Synthesebsp. 1	-19	-12	-8	-6	-4
15	3 (Vergleich)	Polyesterharz + 5 % Farbmittel aus Synthesebsp. 2	-12	-9	-3	+2	+3
	4 (Vergleich)	Polyesterharz + 5 % Farbmittel aus Synthesebsp. 3	-18	-6	-3	-2	0

[0099] Es zeigte sich, daß der Toner mit dem erfindungsgemäßen Farbmittel (Anwendungsbeispiel 2) am besten dem Aufladungsverhalten der Harzlinie (Anwendungsbeispiel 1) folgt.

20 Anwendungsbeispiel 5

[0100] 5 Teile des Farbmittels aus Synthesebeispiel 1 und 1 Teil des Ladungssteuermittels der Formel



werden in ein Polyester-Tonerbindemittel eingearbeitet und vermessen.

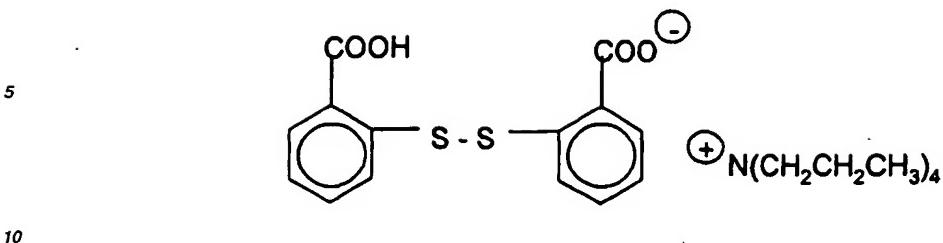
35 [0101] In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte gemessen:

	Aktivierdauer	q/m [$\mu\text{C/g}$]
40	5 Min.	- 13
	10 Min.	- 11
	30 Min.	- 10
45	2 Std.	- 9
	23 Std.	- 9

50 [0102] Es zeigt sich eine sehr gute Aufladungskonstanz über den gesamten Aktivierzeitraum.

Anwendungsbeispiel 6

[0103] 5 Teile des Farbmittels aus Synthesebeispiel 1 und 1 Teil des Ladungssteuermittels der Formel



werden in ein Styrol-Acrylat-Tonerbindemittel eingearbeitet und vermessen.

[0104] In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte gemessen:

15

20

25

Aktivierdauer	q/m [μ C/g]
5 Min.	+ 2
10 Min.	+ 3
30 Min.	+ 4
2 Std.	+ 3
23 Std.	+ 2

[0105] Es zeigt sich eine sehr gute Aufladungskonstanz über den gesamten Aktivierzeitraum.

Anwendungsbeispiele für Ink-Jet-Tinten

30

Anwendungsbeispiel 7

35

[0106] 10 Teile einer feingemahlenen 50 %igen Pigmentpräparation mit dem Farbmittel aus Synthesebeispiel 1 (5 Teile) in Poyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymerisat (5 Teile), wobei die homogene Farbmitteldispersion durch intensives Einkneten in das Copolymerisat erreicht wird, werden unter Rühren in eine Mischung von 80 Teilen Methyl-isobutylketon und 10 Teilen 1,2-Propylenglykol mittels eines Dissolvers eingebracht. Man erhält eine Ink-Jet-Tinte mit hoher Transparenz, Lichtechnik und guter Düsengängigkeit.

Anwendungsbeispiel 8

40

[0107] Zu 5 Teilen Farbmittel aus Synthesebeispiel 1, das in Form einer 40 %igen ultrafeinen wäßrigen Farbmittelpräparation vorliegt, werden unter Rühren (Flügelrährer oder Dissolver) zunächst 75 Teile deionisiertes Wasser und anschließend 6 Teile [®] Mowilith DM 760 (Acrylatdispersion), 2 Teile Ethanol, 5 Teile 1,2-Propylenglykol und 0,2 Teile [®] Mergal K7 zugegeben. Man erhält eine Ink-Jet-Tinte mit hoher Transparenz, Lichtechnik und guter Düsengängigkeit.

45

Anwendungsbeispiel 9

50

[0108] Zu 5 Teilen Farbmittel aus Synthesebeispiel 1, das in Form einer 40 %igen ultrafeinen wäßrigen Farbmittelpräparation vorliegt, werden unter Rühren zunächst 80 Teile deionisiertes Wasser und anschließend 4 Teile [®] Luviskol K 30 (Polyvinylpyrrolidon, BASF), 5 Teile 1,2-Propylenglykol und 0,2 Teile [®] Mergal K7 zugegeben. Man erhält eine Ink-Jet-Tinte mit hoher Transparenz, Lichtechnik und guter Düsengängigkeit.

Anwendungsbeispiel für Pulverlacke

55

Anwendungsbeispiel 10

[0109] 5 Teile des Farbmittels aus Synthesebeispiel 1 werden in 95 Teilen eines Pulverlackbindemittels auf Basis eines TGIC-Polyester, z.B. [®] Uralac P 5010 (DSM, Holland), homogen eingearbeitet. Zur Bestimmung der Abscheide-

quote werden 30 g des Test-Pulverlackes mit einem definierten Druck durch eine Tribopistole versprührt.

5

Druck [bar]	Strom [μ A]	Abscheidequote [%]
3	1,8	78

10

1. Verwendung einer Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung, bestehend im wesentlichen aus einer Verbindung der Formel (I)

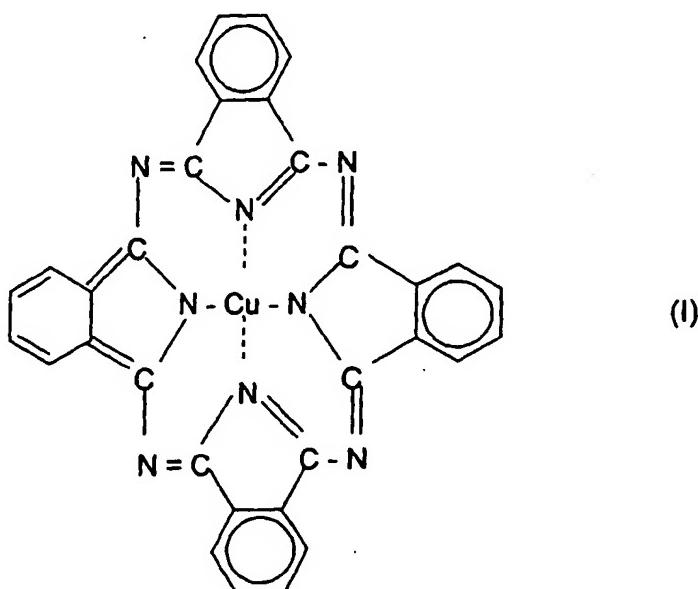
15

20

25

30

35



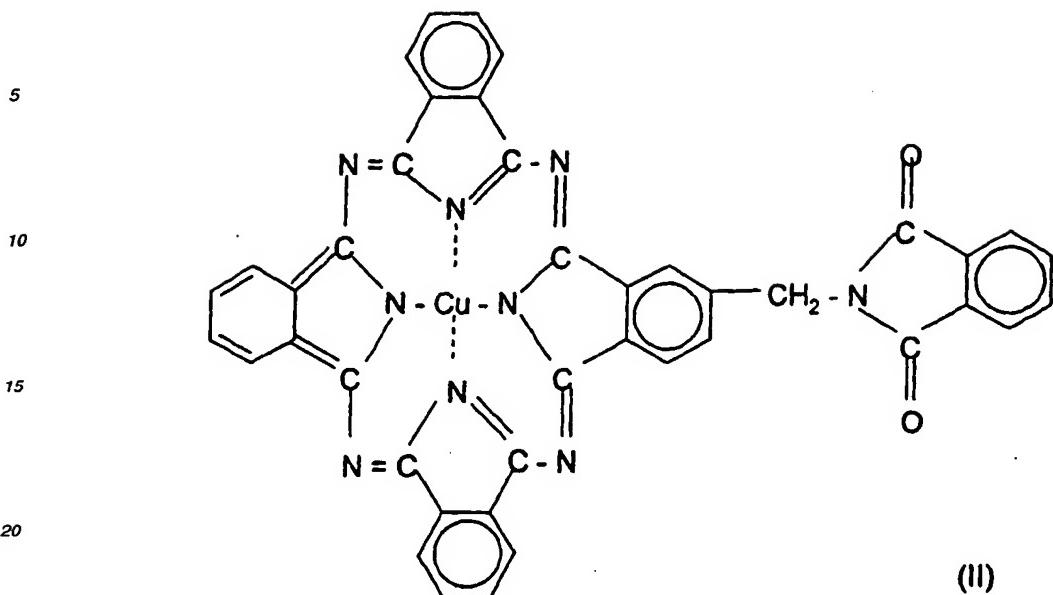
und einer Verbindung der Formel (II)

40

45

50

55



- 25 als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Pulvern und Pulverlacken, Elektretmaterialien, Ink-Jet-Tinten sowie in Farbfiltern, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln (I) und (II) eine Teilchenform von einem mittleren Länge-zu-Breite-Verhältnis von größer als 2,5:1 haben.
- 30 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Länge zu Breite Verhältnis 3:1 bis 6:1 ist.
- 35 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis der Verbindung der Formel (I) zur Verbindung der Formel (II) 90 zu 10 bis 99 zu 1 Gew.-% beträgt.
- 40 4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) C.I. Pigment Blue 15:3 ist.
- 45 5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phthalocyanin-Zusammensetzung mit einem weiteren organischen Buntpigment, einem anorganischen Pigment oder einem Farbstoff nuanciert ist.
- 50 6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phthalocyanin-Zusammensetzung in Kombination mit einem Ladungssteuermittel aus der Gruppe der Triphenylmethane; Ammonium- und Immoniumverbindungen; Iminiumverbindungen; fluorierte Ammonium- und fluorierte Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide; polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; ringförmig verknüpfte Oligosaccharide und deren Derivate, insbesondere Borester-Derivate, Interpolyelektrolytkomplexe; Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen, insbesondere Carboxylat-Metall, Salicylat-Metall- und Salicylat-Nichtmetallkomplexe, Aluminium-Azokomplexe, α -Hydroxycarbonsäure-Metall- und -Nichtmetallkomplexe; Borkomplexe von 1,2-Dihydroxyaromaten, 1,2 Dihydroxyaliphaten oder 2-Hydroxy-1-Carboxyaromataten; Benzimidazolone; Azine, Thiazine und Oxazine, eingesetzt wird.
- 55 7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in Flüssigtonern oder Pulvertonern.
8. Elektrophotographischer Toner oder Entwickler, enthaltend ein Tonerbindemittel, 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, an gegebenenfalls nuancierter Phthalocyanin-Zusammensetzung und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners oder Entwicklers, eines Ladungssteuermittels aus der Klasse der Triphenylmethane, Ammonium- und Immoniumverbindungen; fluorierten Ammonium- und Immoniumverbindungen; biskationischen Säureamide; polymeren Ammoniumverbindungen;

EP 1 061 419 A1

Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierten Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; Cyclodextrine; Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen; Cyclooligosaccharid-Borkomplexe, Inter-Polyelektrolyt-Komplexe; Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder Oxazine.

- 5 9. Pulver oder Pulverlack, enthaltend ein epoxid-, carboxyl- oder hydroxylgruppenhaltiges Polyester- oder Acrylharz oder eine Kombination daraus, 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, an gegebenenfalls nuancierter Phthalocyanin-Zusammensetzung und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulvers oder Pulverlacks, eines Ladungssteuermittels aus der Klasse der Triphenylmethane, Ammonium- und Immoniumverbindungen; fluorierten Ammonium- und Immoniumverbindungen; biskationischen Säureamide; polymeren Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierten Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; Cyclodextrine; Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen; Cyclooligosaccharid-Borkomplexe, Inter-Polyelektrolyt-Komplexe; Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder Oxazine.
- 10 15. Ink-Jet-Tinte, enthaltend 0,5 bis 15 Gew.-% der in Anspruch 1 bis 7 definierten Kupferphthalocyanin-Zusammensetzung.
16. Ink-Jet-Tinte nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mikroemulsionstinte, eine Solvent based Ink-Jet-Tinte oder eine Hot-Melt Ink-Jet-Tinte ist.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 2374

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198241 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1982-86487E XP002149242 & JP 57 141453 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) , 1. September 1982 (1982-09-01) * Zusammenfassung *</p> <p>---</p>	1,8-11	G03G9/09 C09D11/00 C09D5/03 H01G7/02 G02B5/20 G02B5/22
A	<p>EP 0 526 012 A (HEWLETT PACKARD CO) 3. Februar 1993 (1993-02-03) * Anspruch 1 *</p> <p>---</p>	1,10,11	
A	<p>EP 0 768 576 A (CANON KK) 16. April 1997 (1997-04-16) * Seite 8, Zeile 5 – Zeile 20 *</p> <p>---</p>	1,7,8	
A	<p>US 5 346 792 A (KOBAYASHI HIROYUKI ET AL) 13. September 1994 (1994-09-13) * Spalte 8, Zeile 40 – Zeile 65 *</p> <p>---</p>	1,7,8	
A	<p>EP 0 123 253 A (HERBERTS & CO GMBH) 31. Oktober 1984 (1984-10-31) * Anspruch 1 *</p> <p>---</p>	1,9	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.) G03G C09D H01G G02B C08G C09B G03F
A	<p>EP 0 042 507 A (BASF AG) 30. Dezember 1981 (1981-12-30) * Seite 3, Absatz 4; Anspruch 1 *</p> <p>---</p>	1,9	
A	<p>DE 33 06 400 A (BASF AG) 30. August 1984 (1984-08-30) * Seite 18, Absatz 1; Anspruch 1 *</p> <p>---</p>	1,9	
A	<p>EP 0 893 737 A (JSR CORP) 27. Januar 1999 (1999-01-27) * Zusammenfassung *</p> <p>* Seite 4, Zeile 1 – Seite 5, Zeile 20 *</p> <p>---</p>	1	
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	4. Oktober 2000	Vogt, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Orientierung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 2374

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 57141453	A	01-09-1982		JP 1006234 B		02-02-1989
				JP 1523887 C		12-10-1989
EP 0526012	A	03-02-1993		US 5108504 A		28-04-1992
				DE 69220148 D		10-07-1997
				DE 69220148 T		18-09-1997
				JP 5194890 A		03-08-1993
EP 0768576	A	16-04-1997		JP 9166891 A		24-06-1997
				KR 184325 B		15-04-1999
				US 5700617 A		23-12-1997
US 5346792	A	13-09-1994		JP 2675948 B		12-11-1997
				JP 5158282 A		25-06-1993
EP 0123253	A	31-10-1984		DE 3314777 A		25-10-1984
				DE 3461541 D		15-01-1987
EP 0042507	A	30-12-1981		DE 3023722 A		21-01-1982
				DE 3162496 D		12-04-1984
				DK 277981 A, B,		26-12-1981
				JP 1002147 B		13-01-1989
				JP 1523045 C		12-10-1989
				JP 57031963 A		20-02-1982
				US 4370270 A		25-01-1983
DE 3306400	A	30-08-1984		KEINE		
EP 0893737	A	27-01-1999		JP 11044815 A		16-02-1999
				JP 11064628 A		05-03-1999
				JP 11072615 A		16-03-1999
				JP 11100529 A		13-04-1999
				EP 1033625 A		06-09-2000
				EP 1033626 A		06-09-2000

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82